

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-230137

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

B 0 1 D 53/94

53/50

53/77

53/86

B 0 1 J 23/16

Z A B

F I

B 0 1 D 53/36

B 0 1 J 23/16

23/38

23/70

B 0 1 D 53/34

1 0 2 C

A

A

A

1 2 5 A

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-50975

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月19日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 飯田 耕三

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 高品 徹

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 本城 新太郎

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 排ガス処理方法及び排ガス処理装置

(57) 【要約】

【課題】 水銀吸着除去装置に代わって、設備費や運転コストの安い処理技術を提供することである。

【解決手段】 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>及び水銀を含む燃焼排ガスにHClのような水銀塩素化剤及びアンモニアを加えて、燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝し、次いでアルカリ吸収液により湿式脱硫する。

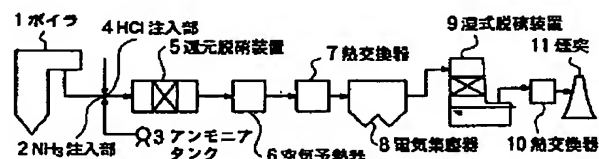


図1. 本発明の排煙処理装置の構成

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 及び水銀を含む燃焼排ガスに水銀塩素化剤及びアンモニアを加えて、燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝し、次いでアルカリ吸収液により湿式脱硫する燃焼排ガスの処理方法。

【請求項2】 水銀塩素化剤が塩化アンモニウム又は $\text{HCl}$ である請求項1記載の燃焼排ガスの処理方法。

【請求項3】 固体触媒が、担体として $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ の少なくとも1種類及び／又はゼオライトを使用し、該担体状にPt、Ru、Rh、Pd、Ir、V、W、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mnのうち少なくとも1種類を担持した触媒である請求項1又は2記載の燃焼排ガスの処理方法。

【請求項4】 還元脱硝装置、湿式脱硫装置、水銀塩素化剤注入装置、アンモニア注入装置からなり、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 及び水銀を含む燃焼排ガスに水銀塩素化剤注入装置から水銀塩素化剤を添加し、アンモニア注入装置からアンモニアを注入し、燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝し、次いでアルカリ吸収液により湿式脱硫する燃焼排ガスの処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

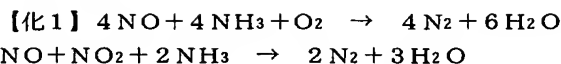
【発明の属する技術分野】本発明は、石炭焼き排ガスや重質油燃焼排ガス等のようなばいじん、 $\text{SO}_x$ 及び $\text{NO}_x$ を含む排ガス（以下、排ガスと略称する）の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】排ガスを還元脱硝装置により $\text{NO}_x$ を除去した後、アルカリ吸収液を吸収剤とする湿式脱硫装置で $\text{SO}_2$ を除去する排ガス処理方法において、脱硝、脱硫を行うと同時に排ガス中の金属水銀又は水銀化合物（以下、特に断らない限り水銀と総称する）を処理する方法は現状見あたらない。排ガス中の高濃度の水銀を処理する方法としては、活性炭やセレンフィルターなどの吸着剤による除去方法が知られているが、特殊な吸着除去装置を必要とし、排煙のような大容量の排ガスの処理には適していない。また、従来の排ガス処理システムを変更することなく水銀を除去する方法として、スクラバーを用いて排ガスと吸収液とを気液接触させる方法があるが、この方法では水への溶解度が比較的大きい $\text{HgCl}_2$ などの水銀化合物は除去できるが溶解度の小さい金属水銀は殆ど除去できないという問題があった。

【0003】以下、従来の排ガス処理方法の一例を図3により説明する。ボイラ1からの燃焼排ガスは還元脱硝装置4へ導入される。還元脱硝装置までの流路にはアンモニアタンク3から供給される $\text{NH}_3$ を排ガスに注入するアンモニア注入装置2が設置されている。 $\text{NH}_3$ が注入された排ガスは、還元脱硝装置において（1）式及び（2）式に示す選択還元反応により、 $\text{NO}_x$ が窒素に変換され、脱硝される。

## 【0004】



【0005】脱硝された排ガスは、空気予熱器4、熱交換器6を経て、電気集塵器7でばいじんを除去した後、湿式脱硫装置8で $\text{SO}_2$ の除去が行われる。このとき、水銀の形態が $\text{HgCl}$ あるいは $\text{HgCl}_2$ である場合には、湿式脱硫装置で気液接触することによって排ガスの $\text{HgCl}$ あるいは $\text{HgCl}_2$ が水に溶解するために、水銀が除去される。しかし、水銀が金属水銀の形態である場合には水に溶解しにくいために、水銀の除去率は低く、そのまま熱交換器9を経て煙突9より排出される。したがって、金属水銀を除去するためには、湿式脱硫装置8と熱交換器9との間、あるいは熱交換器9と煙突10との間に活性炭フィルター等の新たな水銀吸着除去装置を設置する必要があった。

【0006】しかしながら、前記の水銀吸着除去装置を用いた水銀処理方法では、低水銀濃度の大容量排ガスの連続処理では、設備費や運転コスト面が高くなるという問題がある。一方、公害物質排出規制の強化に伴い、水銀等の重金属を除去するための低コストな処理技術に対するニーズが高まっている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水銀を除去するために、設備費や運転コストの安い処理技術を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水銀を除去する方法を種々検討した結果、金属水銀を水溶性の化合物に変えることにより、湿式脱硫装置により水銀を効率よく除去できることを見だし本発明を完成させた。

【0009】すなわち本発明は、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 及び水銀を含む燃焼排ガスに $\text{HCl}$ 又は塩化アンモニウムのような水銀塩素化剤及びアンモニアを加えて、燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝し、次いでアルカリ吸収液により湿式脱硫する燃焼排ガスの処理方法に関するものであり、水銀塩素化剤が塩化アンモニウム又は $\text{HCl}$ である燃焼排ガスの処理方法、固体触媒が、担体として $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ の少なくとも1種類及び／又はゼオライトを使用し、該担体状にPt、Ru、Rh、Pd、Ir、V、W、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mnのうち少なくとも1種類を担持した触媒である燃焼排ガスの処理方法に関するものである。本発明は、又、還元脱硝装置、湿式脱硫装置、水銀塩素化剤注入装置、アンモニア注入装置からなり、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 及び水銀を含む燃焼排ガスに水銀塩素化剤注入装置から水銀塩素化剤を添加し、アンモニア注入装置からアンモニアを注入し、燃焼排ガスを固体触媒の存在下に還元脱硝し、次いでアルカリ吸収液により湿式脱硫する燃焼排ガスの処理装置に関する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らは湿式脱硫装置で排ガスと吸収液を気液接触させることによって、水銀がHgClまたはHgCl<sub>2</sub>の形態である場合には、それらをほぼ100%除去できることを見いだしたが、水銀の形態が金属水銀である場合には、金属水銀が水に対して溶



【0012】従って、水銀に対してHCl等を添加することにより還元脱硝装置内で金属水銀をHgCl<sub>2</sub>に酸化することができる。

【0013】一方、燃料として石炭又は重油を使用した場合には、燃料中にはClが含まれているので、燃焼ガスにはCl分が含まれる。しかし、燃料の種類によってCl分の含有量が大きく異なるため、排ガス中のCl分濃度を制御することは困難である。そのため、還元脱硝装置の前流に必要量以上のHCl等を添加し、確実に水銀を除去することが好ましい。

【0014】すなわち本発明は、還元脱硝反応装置の前流において、水銀を含む排ガスにHCl等の水銀塩素化剤を添加することによって脱硝触媒上で金属水銀を水溶性の大きい塩素化合物に変換し、還元脱硝装置の後流に設けられた湿式脱硫装置により水銀を高効率で除去する方法及びその装置である。

【0015】本発明で処理対象とする排ガスは、例えば、石炭、重質油等の硫黄、水銀等を含む燃料を燃焼する火力発電所、工場等のボイラ排ガス、金属工場、石油精製工場、石油化学工場等の加熱炉排ガスであり、NO<sub>x</sub>濃度が低く、二酸化炭素、酸素、SO<sub>x</sub>、ばいじんあるいは水分を含むものであり、排ガスの排出量が多いものである。

【0016】本発明で使用する還元脱硝方法は、還元剤にアンモニアを用い、固体触媒の存在下に排ガス中のNO<sub>x</sub>を窒素に還元する方法である。アンモニアの注入は従来の方法で行われる。

【0017】本発明で還元脱硝に使用する固体触媒は、例えば、V、W、Mo、Ni、Co、Fe、Cr、Mn、Cu等の金属酸化物又は硫酸塩あるいはPt、Ru、Rh、Pd、Irなどの貴金属、又は、これらの混合物を、担体であるチタニア、シリカ、ジルコニア及びそれらの複合酸化物、及び／又はゼオライトに担持したものをを用いることができる。

【0018】本発明で使用する水銀塩素化剤は、排ガス中の水銀が上記触媒の存在下に水銀塩素化剤と反応してHgCl<sub>2</sub>及び／又はHgClを生成するものをいい、例えば、HCl、塩化アンモニウム、塩素、次亜塩素酸、次亜塩素酸アンモニウム、亜塩素酸、亜塩素酸アンモニウム、塩素酸、塩素酸アンモニウム、過塩素酸、過塩素酸アンモニウム、その他上記酸のアミン塩類、その他の塩類等が挙げられる。排ガス中に添加する水銀塩素化剤の量は、金属水銀等の水難溶性水銀に対して化学量

解度が低いために殆ど除去できないことがわかった。しかし、HClの共存下では(3)式に示す反応によって排ガス中の金属水銀が脱硝触媒上でHgCl<sub>2</sub>に変換できることを見いだした。

## 【0011】

## 【化2】

10 論量かそれよりやや過剰あればよく、燃料に石炭又は重油を使用した場合には、排ガスに添加される水銀塩素化剤の濃度は、排ガスに対して1000ppm以下であり、実際には、10～100ppm程度である。HClの添加は、薬剤として塩化水素を使用してもよいし、塩酸を使用してもよい。塩酸としては、特に濃度の制限はないが、例えば、濃塩酸から5%程度の希塩酸まで例示される。HClを排ガスに添加する装置としては、従来からある薬液用の定量ポンプを使用することができる。塩化アンモニウム等の塩類の添加は、塩類の水溶液を使用することが好ましい。水銀塩素化剤の添加は、排ガスへのアンモニアの添加の前であっても、後であってもよい。

【0019】湿式脱硫装置としては、従来のものが使用できる。湿式脱硫に使用する吸収液としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸ソーダ、苛性ソーダ等の吸収剤の水溶液（アルカリ吸収液という）が挙げられる。

30 【0020】以下、本発明を図を用いて説明する。図1は本発明の排煙処理装置の構成の一例を示す図である。図1において、ボイラ1から還元脱硝装置5までの流路にはアンモニアタンク3から供給されるNH<sub>3</sub>を排ガスに注入するアンモニア注入装置2とHCl注入装置4が設置されている。ボイラ1からの排ガスは還元脱硝装置5へ導入される。NH<sub>3</sub>とHClが注入された排ガスは還元脱硝装置においてNH<sub>3</sub>とNO<sub>x</sub>との反応が行われると同時にHCl存在下で金属HgがHgCl<sub>2</sub>に酸化される。空気予熱器6、熱交換器7を経て、電気集塵器8にてばいじんを除去した後、湿式脱硫装置9で排ガス中のSO<sub>2</sub>の除去と同時にHgCl<sub>2</sub>の除去が行われる。還元脱硝装置を出た排ガスには過剰のHClが含まれるが、脱硫装置で石灰乳等のアルカリ水溶液に吸収されるので、煙突から排出することはない。

【0021】本発明は、排ガス中のNO<sub>x</sub>を還元脱硝装置で除去し、アルカリ吸収液を吸収剤とする湿式脱硫装置でSO<sub>2</sub>を除去する排ガス処理方法において、脱硝装置の前流側に水銀塩素化剤を添加することを特徴とする排ガス処理方法であるが、ただし、NH<sub>3</sub>はあくまで脱硝のために必要なのであって、還元脱硝装置の前流にNH<sub>3</sub>を添加しなくとも、還元脱硝装置の触媒の存在下に水銀塩素化剤により水銀を塩化物に転換し、湿式脱硫装置で水銀を除去できる効果は変わらない。

## 【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】（実施例1）図1の構成によるパイロットプラントを使用して、下記に示す条件で排ガス処理を行った。

排ガス

種類：微粉炭燃焼排ガス

流量：200 Nm<sup>3</sup>/h r（ドライベース）

ばいじん濃度：20 g/Nm<sup>3</sup>

SO<sub>2</sub>濃度：800 ppm（ドライベース）

NO<sub>x</sub>濃度：250 ppm（ドライベース）

水銀濃度：10 ppb（ドライベース）

酸素濃度：5 容量%

還元脱硝条件

NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>モル比：0.9

HCl/排ガス：50 ppm

触媒：チタニアにV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を0.6 wt%、WO<sub>3</sub>を8 wt%担持したハニカム構造のもの。

湿式脱硫条件

吸収液：炭酸カルシウム325メッシュ90%通過の粉体の1%水懸濁液

吸収液/排ガス比：17.5リットル/Nm<sup>3</sup>

この結果、金属水銀の除去率は97%であった。

【0024】（比較例1）排ガスにHClを添加しなかった他は実施例1と同様に行った。その結果金属水銀の除去率は60%であった。上記の結果より、還元脱硝装置の前流側の排ガス中にHClを添加することによって金属水銀の除去率が大幅に向上することが分かる。

【0025】（実施例2）実施例1に準じて、排ガスに添加されたHClの濃度を変えて金属水銀の除去率の関係を求めた。結果図2に示す。図2から、HCl濃度50 ppm以上に調節することによって高い水銀除去率を保持できることが分かる。また、排ガス中の過剰のHClは湿式脱硫装置でほぼ100%除去され、煙突から排出されることはなかった。

【0026】（実施例3）湿式脱硫装置の吸収剤に酸化

カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸ソーダ又はは苛性ソーダを使用した他は実施例1と同様に行った。これらの吸収剤を使用した場合にはいずれも、炭酸カルシウムを使用した場合と同様に、水銀を除去することが可能であった。このことから水銀の除去率が湿式脱硫装置の吸収剤によらないことが明らかとなった。

【0027】（実施例4）HClの代わりに同モル量の塩化アンモニウムを同モル濃度で添加した他は実施例1と同様に行った。その結果、金属水銀の除去率は実施例1と同程度であった。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、現状のシステムを大きく変更することなく、HClのような安価な薬剤を使用して、HCl注入設備の付加のような簡単な改造により、排ガス中の水銀を高効率で除去することが可能であり、設備費、薬剤及び維持管理を含む運転コストの面で非常に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排ガス処理装置の構成の一例を示す図である。

【図2】添加するHCl濃度と水銀の除去率の関係（実験結果）を示す図である。

【図3】従来の排ガス処理装置の構成の一例を示す図である。

【符号の簡単な説明】

- 1 ボイラー
- 2 アンモニア注入装置
- 3 アンモニアタンク
- 4 HCl注入装置
- 5 還元脱硝装置
- 6 空気予熱器
- 7 熱交換器
- 8 電気集塵器
- 9 湿式脱硫装置
- 10 熱交換器
- 11 煙突

【図1】

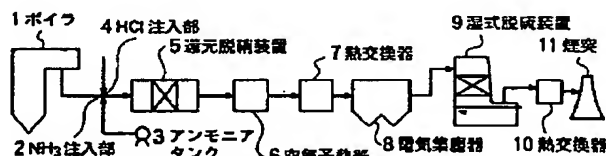


図1. 本発明の排煙処理装置の構成

【図2】

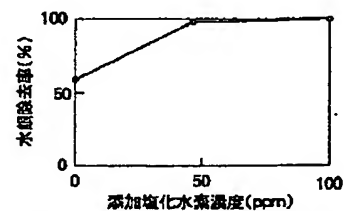


図2 塩化水素添加濃度と水銀除去率

【図3】

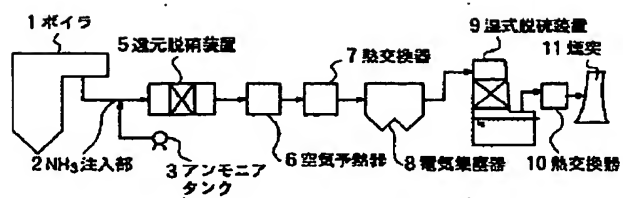


図3 従来の排煙処理装置の構成

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B01J 23/38

23/70

識別記号

F I

B01D 53/36

Z A B